

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

AU BREVET D'INVENTION

SERVICE

N° 1.421.273

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

P. V. n° 985.792

Classification internationale :

N° 88.312

C 07 c

Nouveau procédé d'extraction d'hydrocarbures aromatiques. (Invention : Jacques LAUTIER, Claude RAIMBAULT, Bernard CHOFFE et Jean DURANDET.)

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE, DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS
résidant en France (Seine-et-Oise).

(Brevet principal pris le 21 janvier 1964.)

Demandée le 20 août 1964, à 10^h 15^m, par poste.

Délivrée par arrêté du 12 décembre 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 3 du 20 janvier 1967.)

(Certificat d'addition dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)

On a décrit, dans le brevet principal, un procédé d'extraction d'hydrocarbures aromatiques au moyen de dialkylsulfoxyde, ce procédé se caractérisant plus particulièrement par une réextraction au moyen d'un solvant auxiliaire.

La présente addition a pour objet de préciser certaines formes perfectionnées de réalisation.

Selon l'une de ces formes, on applique le procédé du brevet principal à des mélanges d'hydrocarbures renfermant, en plus des hydrocarbures aromatiques, des hydrocarbures monoéthyléniques éventuellement additionnés d'hydrocarbures saturés.

Les hydrocarbures monoéthyléniques se retrouvent dans le raffinat, en mélange avec les hydrocarbures saturés éventuellement présents dans la charge.

Selon une autre forme de réalisation, on traite des mélanges d'hydrocarbures renfermant, en plus des hydrocarbures aromatiques et des hydrocarbures saturés et/ou monoéthyléniques, des hydrocarbures polyéthyléniques et/ou acétyléniques. Dans ce cas, on soumet préalablement le mélange d'hydrocarbures à une hydrogénation sélective destinée à convertir les hydrocarbures polyéthyléniques et/ou acétyléniques en hydrocarbures monoéthyléniques. Le mélange résultant est ensuite soumis au traitement d'extraction du brevet principal.

On réalise ainsi une élimination indirecte des hydrocarbures polyéthyléniques et/ou acétyléniques qui, s'ils étaient directement soumis à l'extraction par un dialkylsulfoxyde, se retrouveraient de manière indésirable dans l'extrait.

Les catalyseurs d'hydrogénation sélective des hydrocarbures polyéthyléniques et/ou acétyléniques en hydrocarbures monoéthyléniques sont bien connus des spécialistes, de même que leurs conditions d'emploi. Il suffit de citer, à titre d'exemples, les catalyseurs au palladium de préférence empoisonné par divers métaux dont le cuivre, le plomb, le bismuth, l'argent, l'or, le rhodium ou le fer. Le fer et le nickel de Raney donnent aussi des résultats assez satisfaisants.

On ne laisse absorber que la quantité d'hydrogène nécessaire à la conversion en hydrocarbures monoéthyléniques. D'ailleurs la réaction se ralentit ou s'arrête d'elle-même avec les catalyseurs fortement sélectifs, lorsque la quantité convenable d'hydrogène est absorbée.

Comme exemples de mélanges d'hydrocarbures renfermant des hydrocarbures polyéthyléniques et/ou acétyléniques, on peut citer en particulier les essences et gas-oil de pyrolyse et de craquage à la vapeur des hydrocarbures lourds.

Selon une troisième forme de réalisation du procédé faisant l'objet du brevet principal, on améliore le rendement d'extraction des hydrocarbures aromatiques en créant un gradient décroissant de températures du haut vers le bas de la zone d'extraction. Ceci permet dans certains cas, de réduire le taux d'admission de l'agent de reflux ou même de supprimer complètement cet agent.

Un autre objet de la présente addition réside dans l'illustration par des exemples de formes particulières de mise en œuvre du procédé du brevet principal.

Les exemples suivants, donnés à titre non limitatif, illustrent la mise en œuvre de l'invention :

Exemple 1. — On traite une essence répondant aux caractéristiques suivantes :

Hydrocarbures aromatiques.	63,5 % en volume
Hydrocarbures monoéthyléniques	11,5 % en volume
Hydrocarbures saturés.....	25 % en volume
Indice de brome.....	73
Indice d'anhydride maléique (indice diénique).....	25
Distillation ASTM.....	32-192 °C

Cette essence est traitée à contre-courant, à la température de 25 °C, par un mélange formé de 97 % en volume de diméthylsulfoxyde et 3 % en volume d'eau, avec reflux d'un mélange formé de 80 % en volume d'hydrocarbures aromatiques et 20 % en volume d'hydrocarbures saturés.

L'extrait résultant est mis en contact à contre-courant avec du cétane. L'extrait du cétane est distillé et fournit, pour 100 parties en volume

d'essence initiale, 0,2 partie d'hydrocarbures saturés et 62,5 parties d'hydrocarbures aromatiques. Le raffinat distillé donne 11,5 parties d'hydrocarbures monoéthyléniques, 24,8 parties d'hydrocarbures saturés et 1 partie d'hydrocarbures aromatiques.

Si l'on désire une plus grande pureté des hydrocarbures aromatiques, on peut renouveler le traitement.

Exemple 2. — On traite une essence de réformage (distillation ASTM : 60-134 °C) par le diméthylsulfoxyde aqueux : l'extrait obtenu est réextrait par le cétane. La phase légère résultante (essentiellement formée de cétane et d'aromatiques) est lavée à l'eau et les aromatiques sont distillés tandis que le cétane contenant encore des traces d'hydrocarbures est recyclé.

La phase lourde de réextraction (essentiellement formée de diméthylsulfoxyde et d'eau) est renvoyée à l'extraction.

Le bilan d'hydrocarbures, après 150 heures, est donné par le tableau I (parties exprimées en poids).

TABLEAU I

	Extraction					Réextraction Effluents		Production		
	Entrée			Sortie		Lourd	Léger	Paraffines	Aromatiques	Rendement
	Charge	Reflux	Solvant	Léger	Lourd					
Benzène.....	9,5	25,3	0	0	34,8	0	34,8	0	9,5	> 99,9
Toluène.....	27,1	36,0	0,9	0,8	63,2	0,9	62,3	0,8	26,3	97,0
C ₈ + aromatiques	2,8	1,2	0,8	0,7	4,1	0,8	3,3	0,7	2,1	75,0
Total aromatiques	39,4	62,5	1,7	1,5	102,1	1,7	100,4	1,5	37,9	96,2
Paraffines.....	60,6	0,7	0,9	60,2	2,0	0,9	1,1	60,2	—	—
Total	100	63,2	2,6	61,7	104,1	2,6	101,5	61,7	37,9	—

Exemple 3. — Le procédé de l'exemple 2 est appliqué à une charge contenant des traces de monooléfines. Le tableau II rassemble les résultats obtenus.

TABLEAU II

	Extraction					Réextraction Effluents		Production		
	Entrée			Sortie		Lourd	Léger	Paraffines	Aromatiques	Rendement
	Charge	Reflux	Solvant	Lourd	Léger					
Benzène.....	0,6	0	0	0,6	0	0	0,6	0	0,6	> 99,9
Toluène.....	3,1	—	0	3,1	0	0	3,1	0	3,1	> 99,9
Xylènes.....	35,6	—	0,2	35,5	0,3	0,2	35,3	0,3	35,3	99,0
Autres aromatiques.....	24,6	0,1	0,4	22,9	2,2	0,4	22,5	2,2	22,4	91,0
Total aromatiques.....	63,9	0,1	0,6	62,1	2,5	0,6	61,5	2,5	61,4	96,1
Paraffines + Oléfines.....	36,1	0,2	0,3	2,1	34,5	0,3	1,8	34,5	1,6	—
Total	100	0,3	0,9	64,2	37,0	0,9	63,3	37,0	—	—

BEST AVAILABLE COPY

RÉSUMÉ

L'invention concerne des perfectionnements apportés au brevet principal :

a. Application du procédé du brevet principal au traitement de mélanges d'hydrocarbures renfermant des hydrocarbures monoéthyléniques;

b. Application du procédé du brevet principal au traitement du produit d'hydrogénation sélective des mélanges d'hydrocarbures renfermant

des hydrocarbures polyéthyléniques et/ou acétyléniques;

c. Application du procédé du brevet principal avec maintien d'un gradient de températures dans la zone d'extraction.

INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE,
DES CARBURANTS ET LUBRIFIANTS

Par procuration :

J. FISCHER

Pour la vente des fascicules, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15^e).

BEST AVAILABLE COPY